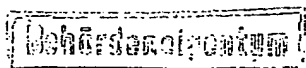


(51)

Int. Cl. 2:

C 08 F 255-02

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 23 63 199 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 23 63 199

(21)

Aktenzeichen: P 23 63 1994-44

(22)

Anmeldetag: 19. 12. 73

(43)

Offenlegungstag: 26. 6. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten

(71)

Anmelder: Sekisui Kaseihin Kogyo K.K., Nara (Japan)

(74)

Vertreter: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72)

Erfinder: Kitamori, Yoshiaki, Nara (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 23 63 199 A1

2363199

DE 2363199  
K 598  
1973  
1973  
1973

u.Z.: K 598 (Vo/Kä)

19. Dezember 1973

Case S-5-10988C

SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

Nara, Japan

---

Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylen-  
polymerisaten

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, insbesondere solchen Äthylenpolymerisaten, die sich durch Einverleiben eines Treibmittels beim Erhitzen zu gut verformbaren Produkten mit niedriger Schüttdichte vorverschäumen lassen und die beim Nachverschäumen Formkörper mit guter Festigkeit bzw. Härte ergeben. Die vorverschäumten Polymerteilchen werden in eine Matrize eingebracht, aus der Gase entweichen können, und die verschäumbaren Polymerteilchen werden in dieser Form erhitzt und verschäumt. Die Erfindung betrifft ferner verschäumbare teilchenförmige Äthylenpolymerisate, die in den Teilchen gleichmäßig dispergiert ein Styrolpolymerisat enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesen Polymerteilchen ein Treibmittel einverleibt.

509826/0827

2363199

Zur Herstellung verschäumbarer Äthylenpolymerisate, die sich zu Produkten mit niedriger Schüttdichte vorverschäumen lassen, werden die Polymerteilchen bekanntlich mit einem flüchtigen aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan oder einem niedrigsiedenden halogenierten Kohlenwasserstoff, wie Dichlordifluormethan, imprägniert. Die treibmittelhaltigen Polymerteilchen lassen sich zwar unmittelbar nach ihrer Herstellung zu Produkten niedriger Schüttdichte verschäumen, man muß jedoch die Polymerteilchen eine bestimmte Zeit stehenlassen, da die unmittelbar nach der Herstellung gebildeten Zellen sehr instabil sind, weil das Äthylenpolymerisat eine hohe Gasdurchlässigkeit besitzt. Das Verfahren hat daher den Nachteil, daß Polymerteilchen mit hoher Schüttdichte sich nur herstellen lassen, wenn die Teilchen stehengelassen werden, wobei das Treibmittel verdampft.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung verschäumbarer teilchenförmiger Styrolpolymerisate, bei denen die Polymerteilchen in einem wäßrigen Medium suspendiert und mit einer geringen Menge eines Lösungsmittels für die Polymerteilchen sowie einem Treibmittel versetzt werden, das in die Polymerteilchen eindringt, oder bei dem man die Polymerteilchen und das Treibmittel in einem Extruder vermischt, zu dünnen Strängen extrudiert und diese unmittelbar nach dem Extrudieren abschreckt und zu Pellets zerschneidet, lassen sich nicht zur Herstellung verschäumbarer Äthylenpolymerisate anwenden. Bei der Übertragung dieser Verfahren auf Äthylenpolymerisate sind die Verformungsbedingungen sehr scharf, weil die Viskoelastizitätseigenschaften des Polyäthylens beim Verschäumen geringer sind als die der Styrolpolymerisate.

509826/0827

Infolgedessen ist es schwierig, Formkörper mit guter Qualität herzustellen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, Äthylenpolymerisate zu vernetzen, um das Entweichen des niedrig siedenden Treibmittels aus den Polymerteilchen zu verhindern oder zu verlangsamen und um die Viskoelastizität auf einen zum Verschäumen günstigen Wert zu bringen. Bei einem bekannten Verfahren wird das Äthylenpolymerisat mit dem Treibmittel imprägniert und durch Einwirkung unter Zurückhaltung des Treibmittels energiereicher Strahlung/vernetzt. Bei dem in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 32 622/70 beschriebenen Verfahren erfolgt das Imprägnieren des Äthylenpolymerisats und die Vernetzung gleichzeitig in Suspension. Bei dem erstgenannten Verfahren sind die Kosten für die Vorrichtung sehr hoch, die Vernetzung läßt sich jedoch in kurzer Zeit erreichen. Das Verfahren ist daher unwirtschaftlich und teuer. Das zweite Verfahren mit gleichzeitiger Vernetzung und Imprägnierung durch das Treibmittel wird bei der Vernetzungstemperatur durchgeführt. Deshalb erfolgt bei Verwendung üblicher Treibmittel, wie n-Propan, Dichlordifluormethan oder Chlordifluormethan, ein sehr starker Druckanstieg. Wenn daher die Vernetzung und die Imprägnierung unter diesen Bedingungen durchgeführt werden, erfolgt ein Abflachen der Polymerteilchen infolge des hohen Drucks, und es lassen sich keine gut verschäumbaren Polymerteilchen erhalten. Zur Durchführung des Verfahrens bei den sich einstellenden hohen Drücken ist es ferner erforderlich, Vorrichtungen zu verwenden, die hohen Drücken und Temperaturen widerstehen.

509826/0827

Ein weiteres Verfahren ist aus der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 32 623/70 bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein teilchenförmiges Polyäthylen eingesetzt, in dem Polystyrol gleichmäßig verteilt vorliegt. Das Entweichen des Treibmittels läßt sich verhindern und es können Formkörper mit etwas verbesserter Festigkeit hergestellt werden. Die Vernetzung des Polyäthylens, die Polymerisation des Styrols und das Imprägnieren mit dem Treibmittel wird gleichzeitig durchgeführt. Dies hat zur Folge, daß durch den Gehalt an Treibmittel die Viskosität des Gemisches vermindert ist und deshalb lange Polymerisationszeiten erforderlich sind. Zur Vermeidung dieser Nachteile ist die Menge an monomerem Styrol auf unterhalb 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyäthylenteilchen, beschränkt. Da die Polymerisation des Styrols bei Temperaturen unterhalb der Vernetzungstemperatur durchgeführt wird, enthalten die Polyäthylenteilchen ein Polystyrol mit niedrigem Polymerisationsgrad. Werden aus diesen Polyäthylenteilchen beim Erhitzen vorgeschäumte Teilchen hergestellt, so erhält man Teilchen mit ungleichmäßigen Zellen, und es können keine vorgeschäumten Polymerteilchen mit guten Verformungseigenschaften erhalten werden, weil sich die Nachverschäumungseigenschaften erheblich verschlechtern. Das Verfahren hat ferner den Nachteil, daß die Formkörper keine sehr guten Festigkeitseigenschaften besitzen. Bei Verwendung gasförmiger Treibmittel, wie n-Propan, n-Butan oder Dichlortetrafluoräthan, muß ein Hochdruckautoklav verwendet werden, weil das Reaktionssystem unter hohem Druck steht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate mit ausgezeichneten Verformungseigenschaften und sehr guter Verschäumbarkeit zu schaffen, die qualitativ etwa ebenso gut sind, wie die bekannten teilchenförmigen verschäumbaren Styrolpolymerisate und die Formkörper mit sehr guter Festigkeit ergeben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, derartige teilchenförmige Äthylenpolymerisate zu schaffen, aus denen das Treibmittel nicht leicht entweicht und die Eigenschaften des Äthylenpolymerisats selbst nicht verschlechtert sind. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Die Lösung der Aufgabe beruht auf dem Befund, daß durch Einverleiben eines Styrolpolymerisats in das teilchenförmige Äthylenpolymerisat in einer Menge von 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, die vorgenannten Nachteile der bekannten teilchenförmigen verschäumbaren Äthylenpolymerisate vermieden werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Suspension des teilchenförmigen Äthylenpolymerisats mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  in einem wäßrigem Medium mit 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, einer monomeren Styrolverbindung sowie einem Polymerisationsinitiator für Styrol versetzt und der Polymerisation unterwirft.

509826/0827

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Suspension des teilchenförmigen Äthylenpolymerisats mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  in einem wäßrigen Medium mit einem Vernetzungsmittel für das Äthylenpolymerisat sowie 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, einer monomeren Styrolverbindung und einem Polymerisationsinitiator für Styrol versetzt und der Vernetzung und der Polymerisation unterwirft.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Suspension des teilchenförmigen Äthylenpolymerisats mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  in einem wäßrigen Medium mit 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, einer monomeren Styrolverbindung sowie einem Polymerisationsinitiator für Styrol versetzt und der Polymerisation unterwirft und dem erhaltenen Produkt ein Treibmittel einverleibt, welches die Polymerteilchen nicht löst sondern höchstens geringfügig quellt.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Suspension des teilchenförmigen Äthylenpolymerisats mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, J

509826/0827

einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  in einem wäßrigen Medium mit einem Vernetzungsmittel für das Äthylenpolymerisat sowie 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, einer monomeren Styrolverbindung und einem Polymerisationsinitiator für Styrol versetzt und der Vernetzung und der Polymerisation unterwirft und dem erhaltenen Produkt ein Treibmittel einverleiht, das die Polymerteilchen nicht löst, sondern höchstens geringfügig quellt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann als Äthylenpolymerisat ein Äthylenhomopolymerisat oder ein Copolymerisat mit Äthylen als Hauptbestandteil, vorzugsweise mehr als 50 Gewichtsprozent Äthylen, beispielsweise ein Äthylen-Vinylchlorid-, Äthylen-Vinylacetat- oder Äthylen-Methylmethacrylat-Copolymerisat eingesetzt werden, das in Form von Kügelchen oder Pellets vorliegt. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Äthylenpolymerisate mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  verwendet. Der untere Grenzwert für die Dichte und den Erweichungspunkt der verwendeten Äthylenpolymerisate ist nicht besonders kritisch, aus praktischen Gründen werden jedoch Polymerisate mit einer Dichte von etwa  $0,915 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von etwa  $85^\circ\text{C}$  eingesetzt. Bei Verwendung von Äthylenpolymerisaten mit einer Dichte oberhalb  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt oberhalb  $85^\circ\text{C}$  wird das monomere Styrol in dem teilchenförmigen Äthylenpolymerisat nicht genügend rasch absorbiert und es können keine Polymerteilchen erhalten werden, die das Styrolpolymerisat gleichmäßig verteilt enthalten. Wenn

509826/0827



man ein teilchenförmiges verschäumbares Äthylenpolymerisat mit gleichmäßiger Verteilung des Styrolpolymerisats aus einem Äthylenpolymerisat mit einem Schmelzindex oberhalb 10 durch Zusatz des Treibmittels herstellen will, ist die Verweilzeit des Treibmittels in den Polymerteilchen niedrig und es lassen sich beim Erhitzen keine Teilchen mit der erwünschten Schüttdichte herstellen. Bei Verwendung teilchenförmiger Äthylenpolymerisate mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10 ist die Verweilzeit und die Verschäumungsfähigkeit des Treibmittels erheblich verbessert. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein teilchenförmiges Äthylenpolymerisat mit einer Teilchengröße von etwa 0,5 bis 5 mm, insbesondere 2 bis 4 mm eingesetzt. Bei Verwendung derartiger teilchenförmiger Äthylenpolymerisate mit einer Schüttdichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  erfolgt eine rasche Aufnahme des monomeren Styrols und es lassen sich Polymerteilchen herstellen, die das Styrolpolymerisat gleichmäßig verteilt einpolymerisiert enthalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden monomere Styrolverbindungen verwendet, wie Styrol und Gemische von mindestens 50 Gewichtsprozent Styrol und einem anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester oder Divinylbenzol.

Die Styrolverbindung wird im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Äthylenpolymerisats, verwendet. Zur Herstellung harter Formkörper beträgt die Menge vorzugsweise etwa 60 bis 100 Gewichtsprozent

509826/0827

und zur Herstellung deformierbarer Formkörper etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent.

Im erfindungsgemäßen Verfahren muß die monomere Styrolverbindung im vorgenannten breiten Mengenbereich verwendet werden. Die Herstellung verschäumter Polyäthylenformkörper aus reinem Polyäthylen liefert Produkte, die sich als Verpackungsmaterial für schwere Gegenstände nicht eignen, weil diese Schaumstoffe zu weich bzw. elastisch sind. Andererseits haben sie gute Eigenschaften, da sie beim Verbrennen keinen Ruß bilden und eine gute Beständigkeit gegen Öl und Lösungsmittel aufweisen. Verschäumte Formkörper aus reinem Polystyrol verbrennen unter Rußbildung und haben eine schlechte Beständigkeit gegen Öl und Lösungsmittel, ihre Festigkeit ist jedoch sehr gut. Verschäumte Formkörper aus den erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, die ein Styrolpolymerisat enthalten, vereinigen in sich die guten Eigenschaften des Styrolpolymerisats und des Äthylenpolymerisats. Bei einem Gehalt von weniger als 30 Gewichtsprozent monomerer Styrolverbindungen haben die Formkörper eine unbefriedigende Festigkeit und es ist nicht möglich, Formkörper mit niedriger Schüttdichte herzustellen, weil das Treibmittel in den Polymerteilchen nicht in ausreichendem Maße zurückgehalten werden kann. Bei einer Verwendung von mehr als 100 Gewichtsprozent monomerer Styrolverbindung gehen die Eigenschaften des Äthylenpolymerisats verloren. Die erhaltenen Formkörper verbrennen unter starker Rußentwicklung und zeigen unbefriedigende Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Öl.

509826/0827

Die Absorption der monomeren Styrolverbindung in den erfindungs-  
gemäß eingesetzten teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten er-  
folgt leicht und rasch. Im allgemeinen ist die Absorption in-  
nerhalb weniger als 1 Stunde beendet. Vorzugsweise wird die  
monomere Styrolverbindung den teilchenförmigen Äthylenpolymeri-  
saten nicht auf einmal sondern in Anteilen zugesetzt. Das teil-  
chenförmige Äthylenpolymerisat wird vorzugsweise in einem wäß-  
rigen Medium dispergiert, das unter Zusatz von 0,01 bis 5 Ge-  
wichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen  
auf das Gewicht des Wassers, eines Suspendiermittels herge-  
stellt worden ist. Beispiele für geeignete Suspendiermittel  
sind wasserlösliche hochmolekulare Verbindungen, wie Polyvi-  
nylalkohol oder Methylcellulose und in Wasser mäßig lösliche  
anorganische Verbindungen, wie Calciumphosphat oder Magnesium-  
pyrophosphat. Die monomere Styrolverbindung wird hierauf in  
die Dispersion der Polymerteilchen eingespeist. Es können alle  
herkömmlichen Suspendiermittel verwendet werden, die auch für  
die Suspensionspolymerisation verwendet werden. Das Mengenver-  
hältnis von Wasser zu den Polymerteilchen beträgt im allgemeinen  
etwa 0,7 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,8 bis 2 : 1.

Sobald die monomere Styrolverbindung in dem teilchenförmigen  
Äthylenpolymerisat absorbiert ist, wird die Polymerisation der  
Styrolverbindung durchgeführt. Als Polymerisationsinitiatoren  
werden die üblichen Verbindungen verwendet, die zur Polymerisa-  
tion monomerer Styrolverbindungen eingesetzt werden. Diese  
Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von etwa 0,05 bis  
2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, be-

509826/0827

zogen auf die monomere Styrolverbindung verwendet. Spezielle Beispiele für geeignete Initiatoren sind organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und tert.-Butylperpivalat und Azoverbindungen, wie Azoisobuttersäuredinitril und Azo-bis-dimethylvaleronitril. Die Polymerisationsinitiatoren können entweder allein oder als Kombination von 2 oder mehr Initiatoren verwendet werden. Die Polymerisationsinitiatoren werden in der vom Äthylenpolymerisat zur absorbierenden monomeren Styrolverbindung gelöst oder der Initiator wird in einem Lösungsmittel gelöst, das auf die Polymerisationsreaktion keinen ungünstigen Einfluß hat. Spezielle Beispiele für solche Lösungsmittel sind Toluol, Benzol und 1,2-Dichlorpropan.

Die Polymerisation der monomeren Styrolverbindung erfolgt im inneren der Äthylenpolymerisat-Teilchen. Nach beendeter Polymerisation liegt das Polystyrol gleichmäßig dispergiert in den Äthylenpolymerisat-Teilchen vor.

Die erfindungsgemäß hergestellten Äthylenpolymerisat-Teilchen, die das Styrolpolymerisat in gleichmäßig dispergierter Form enthalten, werden als Ausgangsmaterial zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate sowie als Ausgangsmaterial zur Herstellung verschäumter Formkörper aus diesen Äthylenpolymerisaten, wie Platten-, Stab- und Rohrmaterial, unter Verwendung eines Extruders, verwendet. Zur Herstellung von Formkörpern mittels eines Extruders ändert sich bei Verwendung üblicher Polyäthylene die Gestalt des Formkörpers nach dem Verformen mit der Zeit. Wenn man beispielsweise eine verschäumte Poly-

Äthylenfolie mit einer Stärke von etwa 1 mm unmittelbar nach dem Extrudieren stehenläßt, nimmt die Dicke auf etwa 2 mm zu. Diese Änderung ist ungleichmäßig und sie hängt im allgemeinen von der Temperatur ab, bei der der Formkörper stehengelassen wird, sowie der Zeit und anderen Faktoren. Es ist daher schwierig, diese Dimensionsänderungen zu steuern. Deshalb geht man bekanntlich bei der Herstellung von Formkörpern so vor, daß man in dem Extruder eine Vernetzung bewirkt, um vernetzte geschäumte Polyäthylenformkörper herzustellen, die dimensionsstabil sind. Bei Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Äthylenpolymerisate, die das Styrolpolymerisat gleichmäßig dispergiert enthalten, lassen sich verschäumte Formkörper herstellen, die dimensionsstabil sind. Es werden sogenannte nicht alternde Formkörper erhalten, ohne daß irgendeine Vernetzungsbehandlung im Extruder durchgeführt werden muß.

In der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate werden Treibmittel verwendet. Die Treibmittel haben die Eigenschaft, daß sie das Äthylenpolymerisat und das in den Äthylenpolymerisat-Teilchen gebildete Styrolpolymerisat nicht lösen oder höchstens geringfügig quellen. Die erfindungsgemäß verwendeten Treibmittel sollen einen Siedepunkt unterhalb des Erweichungspunktes des Äthylenpolymerisats haben und sollen bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 30°C) und Atmosphärendruck gasförmig oder flüssig sein. Derartige Treibmittel sind bekannt. Im allgemeinen haben sie einen Siedepunkt von etwa -42 bis 80°C, insbesondere von -10 bis 36°C. Beispiele für geeignete Treibmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Propan,

509826/0827

2363199

n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, n-Hexan und Neopentan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclobutan und Cyclopentan, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Äthylchlorid, Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Chlordifluormethan und Dichlortetrafluoräthan. Diese Treibmittel können entweder allein oder als Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Bei gemeinsamer Verwendung von n-Butan, Äthylchlorid und Dichlortetrafluoräthan, die bei Raumtemperatur und Normaldruck Gase sind, erhält man Schaumstoffe mit niedriger Schüttdichte. Vorzugsweise wird das Treibmittel in einer Menge von etwa 5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Äthylenpolymerisate, verwendet.

Zum Imprägnieren des Treibmittels in den Äthylenpolymerisat-Teilchen werden die erfindungsgemäß hergestellten Äthylenpolymerisat-Teilchen in einem wäßrigen Medium suspendiert, welches das gleiche Suspendiermittel enthält, das zur Polymerisation verwendet wurde. Sodann wird die Suspension mit dem Treibmittel versetzt, und das Gemisch wird bei einer Temperatur von vorzugsweise etwa 40 bis 80°C gerührt. Höhere Temperaturen sind nicht bevorzugt, weil andernfalls die Polymerteilchen flach werden.

Die erhaltenen verschäumbaren Äthylenpolymerisat-Teilchen lassen sich leicht bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunkts der Polymerteilchen durch Erhitzen z.B. mit Heißdampf oder Heißluft vorverschäumen. Diese vorverschäumten Teilchen werden hierauf in eine Form eingefüllt, aus der die Gase entweichen

509826/0827

können. In der Form werden die Teilchen erneut auf die vorstehend geschilderte Weise erhitzt und verschäumt. Hierbei schmelzen die Teilchen zusammen unter Bildung eines verschäumten Formkörpers, der der Form entspricht.

Zur Erweiterung der Verformungsbedingungen wird vorzugsweise die Vernetzung des Äthylenpolymerisats gleichzeitig mit der Polymerisation der monomeren Styrolverbindung in den Äthylenpolymerisat-Teilchen durchgeführt. Wenn die vorverschäumten Polymerteilchen eine hohe Schüttdichte aufweisen, werden sie durch die Heiztemperatur und die Erhitzungsdauer nicht so stark beeinträchtigt, selbst wenn die Temperatur etwas hoch und die Erhitzungszeit etwas länger sein sollte. Wenn die Schüttdichte niedrig ist, werden die Polymerteilchen leichter durch die Heiztemperatur und die Erhitzungsdauer beeinflusst. Aus diesen Gründen wird die Vernetzung der Äthylenpolymerisat-Teilchen gleichzeitig mit der Polymerisation der monomeren Styrolverbindung in den Äthylenpolymerisat-Teilchen durchgeführt, bevor sie mit dem Treibmittel imprägniert werden, um Schaumstoffe niedriger Schüttdichte herstellen zu können. Spezielle Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid,  $\alpha,\alpha$ -Bis-(tert.-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butylperoxy)-hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(benzoylperoxy)-hexan und tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat. Diese Vernetzungsmittel werden zusammen mit der monomeren Styrolverbindung in den Äthylenpolymerisat-Teilchen absorbieren gelassen. Das Vernetzungsmittel wird in einer Menge von etwa 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,5 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das

509826/0827

Äthylenpolymerisat, in der monomeren Styrolverbindung gelöst und zu den in Wasser suspendierten Äthylenpolymerisat-Teilchen gegeben, oder das Vernetzungsmittel wird in einer geringen Menge eines Lösungsmittels für das Äthylenpolymerisat, das jedoch die Polymerisationsreaktion der monomeren Styrolverbindung nicht beeinflusst, gelöst, und diese Lösung wird getrennt von der monomeren Styrolverbindung den Äthylenpolymerisat-Teilchen zugesetzt. Das in den Äthylenpolymerisat-Teilchen absorbierte Vernetzungsmittel bewirkt die Vernetzung des Äthylenpolymerisats. Die monomere Styrolverbindung wird der Polymerisation unterworfen, während die Äthylenpolymerisat-Teilchen durch das Vernetzungsmittel vernetzt werden. Auf diese Weise entsteht erfindungsgemäß ein teilchenförmiges Äthylenpolymerisat, das ein Styrolpolymerisat gleichmäßig dispergiert enthält. Hierauf werden die Polymerteilchen mit dem Treibmittel versetzt.

Die erhaltenen verschäumbaren Polymerteilchen sind beständiger gegen höhere Temperaturen und längere Heizzeiten. Beim Erhitzen von verschäumbaren Polymerteilchen mit einer Schüttdichte von etwa  $0,025 \text{ g/cm}^3$  auf  $110^\circ\text{C}$  mit Heißdampf in einer Form, aus der die Gase entweichen können, wird bei Einsatz von unvernetzten Polymerteilchen die Verformung innerhalb eines Zeitraums von 20 bis 60 Sekunden durchgeführt. Bei Einsatz von vernetzten Polymerteilchen kann die Verformung während eines Zeitraums von 30 Sekunden bis 2 Minuten durchgeführt werden. Bei 1-minütigem Erhitzen auf  $110^\circ\text{C}$  erfolgt bei Einsatz von unvernetzten Polymerteilchen eine Schrumpfung um 2 Volumprozent nach dem Verformen, während aus vernetzten Polymerteilchen hergestellte Formkörper nicht schrumpfen.

509826/0827



Selbstverständlich können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten teilchenförmigen Äthylenpolymerisate noch weitere Zusätze enthalten, wie flammabweisende Mittel, Farbstoffe und Antistatika.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Treibmittel entweder nach der Polymerisation der monomeren Styrolverbindung oder nach der gleichzeitig durchgeführten Vernetzung des Äthylenpolymerisats und der Polymerisation der monomeren Styrolverbindung zugesetzt. Wenn das Treibmittel während der Polymerisation bzw. der gleichzeitigen Polymerisation und Vernetzung zugesetzt wird, erfolgt ein starker Druckanstieg, weil die Polymerisation bei Temperaturen oberhalb 80°C, z.B. bei Temperaturen von 80 bis 120°C, und die Vernetzung bei Temperaturen oberhalb 100°C, z.B. bei Temperaturen von 120 bis 160°C, durchgeführt wird. Ein derartiges Verfahren ist daher unwirtschaftlich, weil es Hochdruckautoklaven erfordert. Ferner können teilchenförmige, verschäumbare Äthylenpolymerisate mit guten Eigenschaften nicht erhalten werden, weil sich unter diesen Verfahrensbedingungen die Polymerteilchen abflachen. Da im erfindungsgemäßen Verfahren das Treibmittel erst nach der Polymerisation bzw. nach der gleichzeitig durchgeführten Polymerisation und Vernetzung zugesetzt wird, kann das Treibmittel bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Äthylenpolymerisats, z.B. bei Temperaturen von etwa 40 bis 50°C, die Polymerteilchen genügend imprägnieren. Da ferner der Zusatz des Treibmittels und die Polymerisation bzw. die Polymerisation und Vernetzung getrennt durchgeführt werden, erfolgt während der Polymerisation keine Viskositätsabnahme durch das Treibmittel und infol-

509826/0827

gedessen kann die Polymerisation innerhalb eines kürzeren Zeitraums durchgeführt werden. Schließlich werden keine pulverförmigen Polymerisate gebildet. Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf diese Weise möglich, die monomere Styrolverbindung in einer Menge von mindestens 30 Gewichtsprozent einzusetzen.

Geschäumte Äthylenpolymerisate, die lediglich aus Polyäthylen oder aus einem Polystyrol enthaltenden Polyäthylen unter Verwendung von weniger als 20 Gewichtsprozent, insbesondere weniger als 9 Gewichtsprozent monomerem Styrol hergestellt wurden, können nicht zum Verpacken von schweren Gegenständen oder als Baustoffmaterial verwendet werden, weil sie nur eine geringe Festigkeit bzw. Härte besitzen und sehr elastisch sind. Formkörper, die aus erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten erhalten wurden, lassen sich dagegen zum Verpacken von schweren Gegenständen oder als Baustoffe einsetzen, da sie eine hohe Festigkeit bzw. Härte aufweisen.

Vernetztes Polyäthylen, das kein Polystyrol enthält, erfordert hohe Temperaturen oder lange Einwirkungszeiten zum Imprägnieren mit dem Treibmittel. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren vernetzten Äthylenpolymerisate mit hohem Styrolpolymerisatgehalt lassen sich mit dem Treibmittel bei niedriger Temperatur und innerhalb kurzer Einwirkungszeiten imprägnieren. Es ist daher nicht erforderlich, druckbeständige Reaktionsgefäße zu verwenden, und dementsprechend haben die erhaltenen Polymerteilchen auch keine abgeflachte Gestalt.

509826/0827

In den erfindungsgemäß herstellbaren teilchenförmigen verschäumbaren Äthylenpolymerisaten läßt sich das Entweichen des Treibmittels auf ein Mindestmaß beschränken, weil die verschäumbaren Polymerteilchen eine große Menge an Styrolpolymerisat enthalten, eine gute Lagerfähigkeit für das Treibmittel besitzt sowie gute Verformbarkeitseigenschaften besitzen. Ferner lassen sich aus diesen Polymerteilchen billige Schaumstoffe mit niedriger Dichte herstellen, selbst wenn sie über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Ferner können in einem Extruder erfindungsgemäß hergestellte teilchenförmige unvernetzte Äthylenpolymerisat-Teilchen, die gleichmäßig dispergiert das Styrolpolymerisat enthalten, mit einem Treibmittel vermischt werden. Die erhaltenen verschäumbaren Äthylenpolymerisat-Teilchen werden erhitzt und zu Platten-, Stab- oder Rohrmaterial extrudiert und verschäumt, das dimensionsstabil ist.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile, Prozentangaben und Verhältnisangaben beziehen sich auf das Gewicht.

#### B e i s p i e l 1

2000 ml reines Wasser, 9 g Magnesiumpyrophosphat und 0,4 g Natriumdodecylbenzolsulfonat werden in einem 5,6 Liter fassenden Polymerisationsreaktor vorgelegt. Sodann werden in dem wäßrigen Medium 1000 g Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 0,5, einer Dichte von  $0,926 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von  $83^\circ\text{C}$  suspendiert. Die Suspension wird mit einem Rührwerk bei 320 U/min gerührt.

509826/0827

10 g Benzoylperoxid und 1 g tert.-Butylperbenzoat werden in 1000 g Styrol (100 Gewichtsprozent bezogen auf die Polymer-  
teilchen) gelöst. Diese Lösung wird in die wäßrige Dispersion bei einer Temperatur von 85°C eingetropft. Die Polymerisation wird während 7 Stunden durchgeführt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit einer Säure versetzt. Es werden Poly-  
äthylenteilchen erhalten, die Polystyrol enthalten. Der Pulver-  
anteil beträgt nur 0,9 Gewichtsprozent.

### B e i s p i e l 2

Gemäß Beispiel 1 werden Polyäthylenteilchen hergestellt, die Polystyrol gleichmäßig dispergiert enthalten. Die Polymerisation wird während 6 Stunden mit 1400 g Polyäthylenteilchen, 6 g Benzoylperoxid, 0,6 g tert.-Butylperbenzoat und 600 g Styrol durchgeführt.

### B e i s p i e l 3

2000 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyäthylenteilchen werden in einem wäßrigen Medium mit Hilfe eines Rührwerks bei 320 U/min suspendiert, das durch Zusatz von 9 g Magnesiumpyrophosphat und 0,4 g Natriumdodecylbenzolsulfonat zu 2000 ml Wasser erhalten wurde. Sodann werden bei 50°C und einem Druck von 7 at 300 g n-Butan in die Suspension gepreßt. Das Gemisch wird auf 60°C erwärmt. Nach weiterem 6stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das Gemisch mit einer Säure versetzt und entnommen. Die Polymerteilchen werden 24 Stunden stehengelassen und sodann 2 Minuten in kochendes Wasser getaucht. Auf diese Weise werden vorverschäumte Polymerteilchen mit einer Schüttdichte von 0,02 g/cm<sup>3</sup> erhalten. Eine Untersuchung der vorver-

509826/0827

schäumten Teilchen durch Aufschneiden ergab, daß die verschäumten Teilchen 80 bis 150 Zellen/mm<sup>2</sup> enthalten.

Diese vorverschäumten Polymerteilchen werden in eine Form mit den Abmessungen 400 x 400 x 50 mm eingefüllt, aus der Gase entweichen können. In die Form wird Heißdampf bei einem Druck von 0,8 kg/cm<sup>2</sup> eingeleitet. Nach 50 Sekunden erhitzen wird die Form während 2 Minuten abkühlen gelassen. Sodann wird der Formkörper entfernt. Der Formkörper hat eine Dichte von 0,020 g/cm<sup>3</sup> und ein gutes Aussehen. Beim Aufbrechen der Formkörper zeigt sich, daß die Polymerteilchen miteinander verschmolzen sind.

#### B e i s p i e l 4

2000 ml reines Wasser, 9 g Magnesiumpyrophosphat und 0,4 g Natriumdodecylbenzolsulfonat werden in einem 5,6 Liter fassenden Autoklaven vorgelegt. Sodann werden in dem wäßrigen Medium 1000 g Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 0,5, einer Dichte von 0,926 g/cm<sup>3</sup> und einem Erweichungspunkt von 83°C suspendiert. Die Suspension wird mit einem Rührwerk bei 320 U/min gerührt. 20 g Dicumylperoxid als Vernetzungsmittel und 10 g Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator werden in 1000 g Styrol (100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyäthylen) gelöst. Diese Lösung wird in die wäßrige Suspension der Polyäthylenteilchen eingetropft, und gleichzeitig wird die Polymerisation während 4 Stunden bei 85°C durchgeführt. Anschließend wird die Temperatur auf 140°C erhöht und das Gemisch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Sodann wird das Gemisch abgekühlt, mit Säure versetzt und das Polymer isoliert. Es werden vernetzte Polyäthylenteilchen erhalten, die Polystyrol ent-

509826/0827

halten.

#### B e i s p i e l 5

Gemäß Beispiel 4 werden vernetzte Polyäthylenteilchen hergestellt, die Polystyrol enthalten. Es werden 1500 g Polyäthylenteilchen, 30 g Dicumylperoxid, 5 g Benzoylperoxid, 0,5 g tert.-Butylperbenzoat und 500 g Styrol (etwa 33 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyäthylen) eingesetzt.

#### B e i s p i e l 6

Gemäß Beispiel 4 werden vernetzte Polyäthylenteilchen hergestellt, die Polystyrol enthalten. Es werden Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 8, einer Dichte von  $0,919 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von  $83^\circ\text{C}$  eingesetzt.

#### B e i s p i e l 7

Gemäß Beispiel 4 werden durch gleichzeitige Polymerisation und Vernetzung vernetzte Polyäthylenteilchen hergestellt, die Polystyrol gleichmäßig dispergiert enthalten. Es werden 1200 g der in Beispiel 6 verwendeten Polyäthylenteilchen, 24 g Dicumylperoxid, 8 g Benzoylperoxid, 0,8 g tert.-Butylperbenzoat und 800 g Styrol (67 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyäthylen) verwendet.

2000 g der erhaltenen Polymerteilchen werden unter Rühren mit einem Rührwerk bei 320 U/min in einem wäßrigen Medium suspendiert, das aus 9 g Magnesiumpyrophosphat und 0,4 g Natriumdecylbenzolsulfonat in 2000 ml Wasser hergestellt wurde. Sodann werden 300 g n-Butan bei  $50^\circ\text{C}$  und einem Druck von 7 at auf-

509826/0827

gepreßt. Das Gemisch wird auf 60°C erwärmt. Nach 4-stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das Produkt abgekühlt, mit Säure versetzt und das Polymer isoliert.

Die erhaltenen verschäumbaren Polymerteilchen, die nicht abgeflacht sind, enthalten 9,02 Gewichtsprozent n-Butan. Sie können zu Polymerteilchen mit einer Schüttdichte von 0,029 g/cm<sup>3</sup> vorverschäumt werden. Die vorverschäumten Polymerteilchen enthalten 60 bis 80 Zellen/mm<sup>2</sup>. Nach 6-stündigem Stehenlassen der vorverschäumten Polymerteilchen werden sie in eine Form mit den Abmessungen 30 x 30 x 7,7 cm eingefüllt. Die Form wird 80 Sekunden mit Heißdampf bei einem Druck von 0,8 kg/cm<sup>2</sup> beheizt, und sodann 2 Minuten abkühlen gelassen. Aus der Form wird eine verschäumte Platte mit gutem Aussehen entnommen, die nicht schrumpft und eine Dichte von 0,02 g/cm<sup>3</sup> aufweist.

Die Schüttdichte der vorverschäumten Polymerteilchen nach 7-tägigem, 15-tägigem und 30-tägigem Stehen beträgt 0,024, 0,029 bzw. 0,032 g/cm<sup>3</sup>. Hieraus ist ersichtlich, daß die vorverschäumten Polymerteilchen das Treibmittel ausgezeichnet zurückhalten und diese Polymerteilchen sehr gute Verformungseigenschaften besitzen.

#### Vergleichsversuch 1

Die Polymerisation wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, jedoch werden Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 22 und einer Dichte von 0,919 g/cm<sup>3</sup> verwendet. Das Imprägnieren mit dem Treibmittel wird gemäß Beispiel 3 durchgeführt.

509826/0827

Die erhaltenen Polymerteilchen enthalten 9 Gewichtsprozent n-Butan und nach 24-stündigem Stehenlassen beträgt ihre Schüttdichte nur  $0,04 \text{ g/cm}^3$ , während nach 10 Tagen die Schüttdichte einen Wert von  $0,1 \text{ g/cm}^3$  besitzt. Dies bedeutet, daß bei Einsatz von Polyäthylen mit einem zu hohen Schmelzindex keine verschäumbaren Polyäthylenteilchen mit hohem Verschäumungswert erhalten werden und das Treibmittel in den Polymerteilchen nur schlecht zurückgehalten wird.

### Vergleichsversuch 2

Die Polymerisation wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, jedoch werden Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 0,3 und einer Dichte von  $0,935 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt. Das Imprägnieren mit dem Treibmittel wird gemäß Beispiel 3 durchgeführt. Die Polymerteilchen enthalten 8,5 Gewichtsprozent n-Butan, beim Erhitzen mit Heißdampf erfolgt jedoch kein Verschäumen, obwohl die Polymerteilchen ihre ursprüngliche Gestalt aufwiesen. Daraus folgt, daß Polyäthylen mit einer zu hohen Dichte sich nicht zur Herstellung verschäumbarer teilchenförmiger Äthylenpolymerisate eignet.

### Vergleichsversuch 3

Die Polymerisation wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, jedoch werden Polyäthylenteilchen mit einem Schmelzindex von 0,5, einer Dichte von  $0,920 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von  $90^\circ\text{C}$  verwendet. Das Imprägnieren mit dem Treibmittel wird gemäß Beispiel 3 durchgeführt. Die erhaltenen vorverschäumten Polymerteilchen enthalten 8 Gewichtsprozent n-Butan, und ihre Schüttdichte nach 24-stündigem Altern beträgt nur  $0,067 \text{ g/cm}^3$ .

509826/0827



Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß das Polyäthylen mit zu hohem Erweichungspunkt sowie Polyäthylen mit einem Schmelzindex oberhalb 10 und einer Dichte von oberhalb  $0,93 \text{ g/cm}^3$  ungeeignet ist zur Herstellung teilchenförmiger verschäumbarer Äthylenpolymerisate.

#### B e i s p i e l 8

50 Teile gemäß Beispiel 1 hergestellte Polyäthylenteilchen und 50 Teile Polyäthylenteilchen (Mirason ACE-30N), 0,1 Teil Polybuten und 0,1 Teil Citronensäure werden miteinander in einem Mischwerk zusammen mit 0,2 Teilen Natriumbicarbonat und 0,5 Teilen Talcum vermischt. Das Gemisch wird in einen Extruder gegeben. Dieser Extruder besteht aus zwei Extrudern mit einem Innendurchmesser von 40 mm, die in Reihe geschaltet sind. Butan als Treibmittel wird in das eine Ende des ersten Extruders (Rohstoffbeschickungsseite) in einer Menge von 9,6 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kunstharz, aufgepreßt. Die Extrudertemperatur beträgt 110 bis  $220^{\circ}\text{C}$ . Das Kunstharz wird durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 54 mm und einer lichten Weite von 0,35 mm am Ende des zweiten Extruders in einer Menge von 6,2 kg/Std. extrudiert. Das geschäumte extrudierte Rohr wird abgekühlt, und gleichzeitig durch Gleiten auf der Oberfläche eines Zylinders mit einem Umfang von 480 mm (Durchmesser 153 mm) zu einem verschäumten Rohr verstreckt. Dieses verschäumte Rohr wird aufgeschnitten. Man erhält eine verschäumte Platte in einer Stärke von 1,41 mm und einer Breite von 447 mm unmittelbar nach dem Extrudieren. Nach dem Altern beträgt die Dicke 1,45 mm und die Breite 450 mm. Die Dichte der verschäumten Platte beträgt  $0,048 \text{ g/cm}^3$ . Das Aussehen der Platte ist ausge-

509826/0827

zeichnet.

#### Vergleichsversuch 4

Gemäß Beispiel 8 wird eine verschäumte Platte hergestellt. Es werden jedoch lediglich 100 Teile des Polyäthylengranulats Mirason ACE-30N verwendet. Die erhaltene Platte hat eine Stärke von 0,32 mm und eine Breite von 405 mm unmittelbar nach dem Extrudieren. Nach dem Altern beträgt die Stärke der Platte 1,05 mm und ihre Breite 426 mm. Die Dichte der Platte beträgt  $0,65 \text{ g/cm}^3$ . Die Platte weist in der Extrudierrichtung zahlreiche Streifen auf.

509826/0827

P a t e n t a n s p r ü c h e

(1) Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension eines teilchenförmigen Äthylenpolymerisats mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 10, einer Dichte von höchstens  $0,93 \text{ g/cm}^3$  und einem Erweichungspunkt von höchstens  $85^\circ\text{C}$  in einem wäßrigen Medium mit 30 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Äthylenpolymerisat, einer monomeren Styrolverbindung sowie einem Polymerisationsinitiator für Styrol versetzt und der Polymerisation unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Vernetzungsmittels für das Äthylenpolymerisat durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von verschäumbaren teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man nach beendeter Polymerisation dem erhaltenen Produkt ein Treibmittel einverleibt, das die Polymerteilchen nicht löst sondern höchstens geringfügig quellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 zur Herstellung von verschäumbaren teilchenförmigen Äthylenpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Vernetzungsmittels für das Äthylenpolymerisat durchführt und nach beendeter Vernetzung und Polymerisation dem erhaltenen Produkt ein Treibmittel einverleibt, das die Polymerteilchen nicht löst sondern höchstens geringfügig quellt.

509826/0827

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthylenpolymerisat ein Äthylen-Homopolymerisat oder ein Äthylen als Hauptbestandteil enthaltendes Copolymerisat mit Vinylchlorid, Vinylacetat oder Methylmethacrylat verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomere Styrolverbindung Styrol oder ein Gemisch aus einer Hauptmenge an Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester oder Divinylbenzol verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem wäßrigen Medium durchführt, das ein Suspendiermittel enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinitiator ein organisches Peroxid oder eine Azoverbindung verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen von etwa 80 bis 120°C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthylenpolymerisat ein Äthylen-Homopolymerisat oder ein Copolymerisat mit überwiegendem Anteil an Äthylen und Vinylchlorid, Vinylacetat oder Methylmethacrylat verwendet.

509826/0827

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomere Styrolverbindung Styrol oder ein Gemisch aus einer Hauptmenge an Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester oder Divinylbenzol verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid,  $\alpha,\alpha$ -Bis-(tert.-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butylperoxy)-hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(benzoylperoxy)-hexan oder tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen von etwa 80 bis 120°C und die Vernetzung bei Temperaturen von etwa 120 bis 160°C durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 3, daß man als Äthylenpolymerisat ein Äthylen-Homopolymerisat oder ein Copolymerisat mit überwiegendem Anteil an Äthylen und Vinylchlorid, Vinylacetat oder Methylmethacrylat verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomere Styrolverbindung Styrol oder ein Gemisch mit einer Hauptmenge an Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester oder Divinylbenzol verwendet.

509826/0827

16. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder halogenierten Kohlenwasserstoff verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel in einer Menge von etwa 5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der verschäumbaren Äthylenpolymerisat-Teilchen, vorhanden ist.

18. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen von etwa 80 bis 120°C durchführt.

19. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthylenpolymerisat ein Äthylen-Homopolymerisat oder ein Copolymerisat mit überwiegendem Anteil an Äthylen und Vinylchlorid, Vinylacetat oder Methylmethacrylat verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomere Styrolverbindung Styrol oder ein Gemisch aus einer Hauptmenge an Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester oder Divinylbenzol verwendet.

21. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid,  $\alpha, \alpha$ -Bis-(tert-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butylperoxy)-hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(benzoylperoxy)-hexan oder tert.-Butyl-

509826/0827

peroxyisopropylcarbonat verwendet.

22. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder halogenierten Kohlenwasserstoff verwendet.

23. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel in einer Menge von etwa 5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der verschäumbaren Äthylenpolymerisat-Teilchen, vorliegt.

24. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen von etwa 80 bis 120°C und die Vernetzung bei Temperaturen von etwa 120 bis 160°C durchführt.

509826/0827